

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 199 63 882 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
H 01 M 4/86  
H 01 M 4/90  
H 01 M 4/88

DE 199 63 882 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 63 882.9  
⑯ Anmeldetag: 30. 12. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 14. 9. 2000

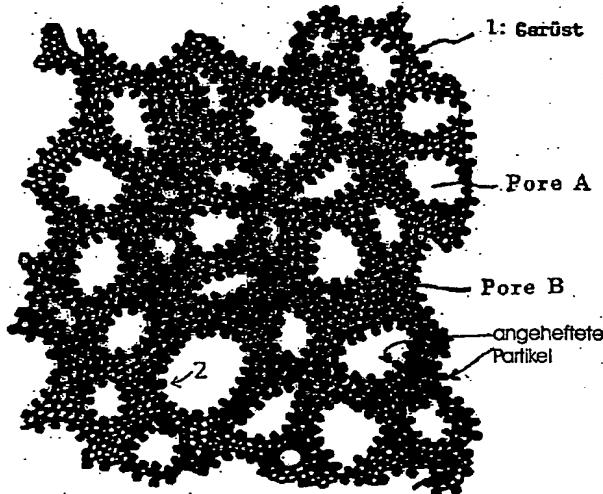
⑯ Unionspriorität:  
11-001346 06. 01. 1999 JP  
⑯ Anmelder:  
Mitsubishi Materials Corp., Tokio/Tokyo, JP  
⑯ Vertreter:  
Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593  
Düsseldorf

⑯ Erfinder:  
Komada, Norikazu, Omiya, Saitama, JP; Adachi,  
Kazunori, Omiya, Saitama, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Elektrode für Hochtemperatur-Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung derselben

⑯ Offengelegt sind eine Elektrode und ein Laminat von Elektrode/Elektrolyt, die eine bemerkenswerte vergrößernde Dreiphasengrenzlinie haben und kaum empfindlich auf einen thermischen Streß sind. Die Elektrode ist gekennzeichnet durch ein Gerüst 1, zusammengesetzt aus einem porösen, gesinterten Körper mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, ein sauerstoffionenleitendes Material und/oder ein sauerstoffionengemischleitendes Material umfassend, und an die Oberfläche des Gerüsts 1 angehefteten Partikeln 2, die Partikel 2 ein elektronenleitendes Material und/oder ein sauerstoffgemischleitendes Material umfassend. Die Elektrode wird hergestellt durch Bildung einer Schaumfolie mittels Folienguß-Verfahrens aus einem wasser-basierten Schlicker, der ein wasser-unlösliches organisches Lösungsmittel als Blähmittel enthält, Sintern der Folie zur Bildung des Gerüsts 1 und Imprägnieren eines Schlickers, Partikel 2 beinhaltend, in das Gerüst 1 hinein, gefolgt von Sintern, um auf diese Weise die Partikel zu verbinden.



DE 199 63 882 A 1

## Beschreibung

## Hintergrund der Erfindung

## Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Elektrodenstruktur für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), die Fortschritte in der Entwicklung als Brennstoffzelle für die Erzeugung von Energie der dritten Generation macht, und eine Methode zur Herstellung derselben.

## Beschreibung des Stands der Technik

Die SOFC ist geteilt in die zwei Gruppen des Röhrenzellentyps und Flachzellentyps. Der Flachzellentyp umfasst den bipolaren Typ und den monolithischen (integrierten) Typ, die beide eine laminare Struktur besitzen mit einem Festkörperelektrolyten, bestehend aus einem Sauerstoffionenleiter zwischen einer Luftelektrode (Kathode) und einer Brenngaselektrode (Anode) als Elektroden. Einzelne Zellen, die erwähnte Laminarstruktur umfassend, sind verbunden durch einen Interktor (Trennelement) und, falls notwendig, ist ein Verteiler für die Gaszufuhr zwischen Elektrode und Interktor eingefügt oder eine Verteilerstruktur zum Interktor hin vorgesehen.

Bei der SOFC wird Sauerstoff (Luft) der Luftelektrode und ein Brenngas ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  u. s. w.) der Brenngaselektrode zugeführt. Wenn der Sauerstoff, welcher der Luftelektrode zugeführt wird, durch die Luftelektrode hindurch in die Nähe der Grenzschicht zum Festkörperelektrolyten gelangt, erhält die Luft dabei Elektronen von der Elektrode und wird zum Sauerstoffion ( $O^{2-}$ ) ionisiert. Das gebildete Sauerstoffion diffundiert und bewegt sich zur Brenngaselektrode durch den Festkörperelektrolyten hindurch, wo es nahe der Grenzfläche zur Brenngaselektrode mit dem Brenngas reagiert und Reaktionsprodukte ( $H_2O$ ,  $CO_2$  und ähnliche) bildet, wobei das Elektron an die Brenngaselektrode abgegeben wird. Das Elektron wird nach außen als Elektrizität abgegeben.

Da die drei Komponenten Sauerstoffmolekül, Elektron und Sauerstoffion an der Elektrodenreaktion der SOFC beteiligt sind, z. B. in Form einer Ionisationsreaktion vom Sauerstoffmolekül zu Sauerstoffion ( $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ ), die auf Seiten der Luftelektrode geschieht, wird davon ausgegangen, daß die Reaktion nur in der Dreiphasengrenze zwischen den folgenden (1), (2) und (3) stattfindet.

- (1) Festkörperelektrolyt, welcher Sauerstoffion trägt,
- (2) Luftelektrode, welche Elektron trägt, und
- (3) Gasphase (Luft), welche Sauerstoffmolekül bereitstellt.

Auf Seiten der Brenngaselektrode findet die Elektrodenreaktion ebenfalls in der Dreiphasengrenze zwischen Festkörperelektrolyten, Brenngaselektrode und Brenngas, welches eine Gasphase ist, statt. Entsprechend ist es von Vorteil, die Dreiphasengrenze (da eine "Dreiphasengrenze" eindimensional ist, wäre der exakte Begriff "Dreiphasengrenzlinie") für einen reibungslosen Ablauf der Elektrodenreaktion zu vergrößern.

Die Materialien für den Festkörperelektrolyten benötigen eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit und müssen chemisch stabil sein unter Bedingungen, die von einer oxidierenden Atmosphäre auf Seiten der Luftelektrode bis hin zu der reduzierenden Atmosphäre auf Seiten der Brenngaselektrode reichen, und hierbei eine hohe thermische Schokresistenz besitzen. Ein Material für den Festkörperelektrolyten,

welches die beschriebenen Voraussetzungen erfüllt und verwendet wurde, ist Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ).

Im Gegensatz hierzu müssen die Luftelektrode und 5 Brenngaselektrode als Elektroden Materialien umfassen, die eine hohe Elektronenleitfähigkeit besitzen. Metalle sind nicht geeignet, während oxidische Materialien des Perowskit-Typs mit einer Elektronenleitfähigkeit als Material für die Luftelektrode geeignet sind, da das Material für die 10 Luftelektrode chemisch stabil unter den oxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen von ungefähr 1000°C ist.  $LaMnO_3$ ,  $LaCoO_3$ ,  $SmCoO_3$ ,  $PrCoO_3$  und Festkörperlösungen, bei den Teile von La, Sm oder Pr durch Sr, Ca oder ähnlichen Elementen ersetzt werden, sind beispielhaft auf 15 geführt für solche Materialien. Von diesen Materialien wird meistens  $LaMnO_3$  oder Festkörperlösungen hiervon verwendet, da beide Ähnlichkeit zu YSZ in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben. Als Material für die 20 Brenngaselektrode finden herkömmlicherweise Metalle, wie z. B. Ni, Co oder ähnliche, oder Cermets, wie z. B. Ni-YSZ, Co-YSZ oder ähnliche, Verwendung. Übrigens, während Metalle, wie Ni oder ähnliche, sich normalerweise in einem oxidierten Zustand, z. B. als  $NiO$  oder ähnliche, bei der Herstellung derselben befinden, wird jedes Oxide zum 25 entsprechenden Metall während des Betriebs der Brennstoffzelle reduziert.

Die Festkörperelektrolyten sind ausgestaltet, dichte Schichten zu besitzen mit der Eigenschaft, undurchlässig für Gas zu sein, da der Festkörperelektrolyt Transportmedium 30 für Sauerstoffionen ist, zugleich auch als Barriere dient, einen direkten Kontakt zwischen Brenngas und Luft zu vermeiden. Andererseits sind die Elektroden (Luftelektrode und Brenngaselektrode) ausgestaltet, poröse Schichten zu besitzen, um die Durchlässigkeit für die Gase zu gewährleisten. 35 Die einzelnen Schichten werden mit Methoden wie z. B. thermisches Sprühen, elektrochemische Gasphasendeposition (EVD), Folienguß durch die Verwendung eines Schlickers, Siebdruck und ähnlichen gebildet. Zum Beispiel ist im Falle der thermischen Sprühmethode eine dichte 40 Schicht durch Plasmasprühen verfügbar und eine poröse Schicht durch Azetylensprühen verfügbar. Mit der EVD-Methode wird eine dichte Schicht erzeugt. Im Falle des Foliengußverfahrens lassen sich die Schichten gezielt entweder dicht oder porös bilden, abhängig davon, ob die Größe des Pulvers im Schlicker groß oder klein ist, und abhängig davon, ob oder ob nicht ein organischer porenbildender Stoff zugefügt ist.

Wie oben aufgeführt, müssen die Elektroden der SOFC (Luftelektrode und Brenngaselektrode) porös sein und eine 45 große Dreiphasengrenzlinie besitzen. Zur Erhöhung der Dreiphasengrenzlinie schlägt JP-A 1-227362 vor, die Partikelgröße zu kontrollieren, dergestalt, daß feine Partikel der Grenzschicht einer Elektrodenschicht mit einem Elektrolyten und grobe Körner anderen Bereichen als der vorher genannten Grenzschicht beigefügt werden. Zusätzlich ist bei 50 Verwendung des Foliengußverfahrens bekannt, daß die Porosität von Elektroden durch den Folienguß vergrößert werden kann durch Hinzufügen eines organischen Pulvers als porenbildenden Stoff, welches durch thermischen Zerfall während des Sinterprozesses (d. h., das Pulver liegt in fester 55 Form bei Raumtemperatur vor) ausgebaut wird (verwiesen sei, z. B., auf JP-A 6-251772 und JP-A 6-206781).

Wie auch bei anderen Offenlegungen, legen viele Patentveröffentlichungen, einschließlich JP-A 2-278663, dar, daß 60 ein Gefälle in der Zusammensetzung eingestellt werden kann, welches graduell eine Zusammensetzung in der Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Elektroden variiert, um im wesentlichen eine abrupte Änderung in den thermi-

schen Ausdehnungskoeffizienten in dieser Grenzschicht zu vermeiden.

Allerdings kann die Dreiphasengrenzlinie nicht hinreichend mittels der herkömmlichen Verfahren zur Einstellung der Porösität der SOFC-Elektroden, wie die Kontrolle der Pulverteilchengröße des Elektrodenmaterials und die Zugabe von organischen Pulvers als porenbildender Stoff, vergrößert werden, mit dem Ergebnis, daß ein Problem besteht, daß die Elektrodenreaktion limitiert und eine Polarisation vergrößert ist, mit einer Leistungseinbuße der SOFC.

Hinzu kommt bei den herkömmlichen SOFC, da die Elektroden und Elektrolyt unterschiedlich sind, die Schwierigkeit, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Elektroden mit dem des Elektrolyten vollständig in Übereinstimmung zu bringen mit der Konsequenz, daß leicht eine thermische Spannung erzeugt wird. Obwohl dieses Problem mit Hilfe des oben aufgeführten Gefälles in der Zusammensetzung verringert werden kann, ist das Gefälle in der Zusammensetzung kein substantieller Lösungsansatz, da das Gefälle in der Zusammensetzung in der Grenzschicht nicht die Übereinstimmung in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei diesen herbeiführt und zudem die Bildung einer Schicht mit einem solchen Zusammensetzungsgefälle einen hohen Arbeitsaufwand bei erheblicher Kostensteigerung bedeutet.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung stellt eine Elektrode und ein Laminat von Elektrode/Festkörperelektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle zur Verfügung sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben, welches die vorher aufgeführten Probleme wesentlich löst.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben eine Methode zur Herstellung von porösen Metallen berücksichtigt, offengelegt in JP-A 8-49002. Entsprechend diesem Verfahren wird eine grüne Folie gebildet durch Beifügen eines wasser-unlöslichen organischen Lösungsmittels mit einem Dampfdruck größer als Wasser zu dem konventionellen wasser-basierten Schlicker für den Folienguß, welches ein feines Metallpulver und einen wasserlöslichen Harzbinder enthält. Da das organische Lösungsmittel während der Trocknung des Grünkörpers (grüne Folie) in die Gasphase übergeht und aus demselben verdampft, entstehen eine Anzahl von Gasblasen mit dem Resultat, daß sich ein Grünkörper (grüne Folie) bildet, der eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur aufweist. Ein poröser, gesinterter Metallkörper mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur bildet sich durch Sintern des Grünkörpers.

Da der gesinterte Metallkörper eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur besitzt, gebildet durch ein selbst schon beträchtlich poröses Material, welches durch Sintern des feinen metallischen Pulvers bereitgestellt wird, zeigt eine gesamte spezifische Oberfläche, inklusive einer Oberfläche des Innern der Netzwerkstruktur, einen recht großen Wert, der größer als  $1000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  ist, und eine gesamte Porösität von 80–97%. Als ein konventioneller Metallkörper mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur ist ein Körper vorhanden, bestehend aus Polyurethan Schaum mit der drei-dimensionalen Netzwerkstruktur auf die eine Metallüberzug aufgebracht ist. Der erwähnte konventionelle Körper hat zwar eine hohe Porösität von 92–96%, besitzt allerdings nur eine spezifische Oberfläche von  $5-75 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ .

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben versucht, die oben genannte Methode zur Herstellung eines porösen, gesinterten Metallkörpers auf keramischen Materialien zur Bildung von Elektroden anzuwenden und weiterzuentwickeln, wobei eine Lösung für die oben genannten Probleme

gefunden wurde, die Bildung eines Elektrodengerüsts mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur mit dem oben genannten Verfahren und Anhaften der Partikel eines Elektrodenmaterials an die Oberfläche des Elektrodengerüsts umfassend, mit dem Ergebnis, daß eine Oberfläche für die Elektrodenreaktion erheblich vergrößert wurde.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, gekennzeichnet, ein Gerüst zu besitzen, bestehend aus einem porösen, gesinterten Körper mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, der ein Sauerstoffionenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfaßt, und Partikel auf die Oberfläche des Gerüsts angeheftet zu haben, wobei die Partikel ein elektronenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfassen.

Vorzugsweise ist die Elektrode ein Aufbau, der ein Laminat von Elektrode/Elektrolyt oder ein Laminat von Elektrode/Elektrolyt/Elektrode umfaßt, bei der die Elektrode oder die Elektroden integral auf einer Oberfläche oder beiden Oberflächen einer dichten Festkörperelektrolyt-Schicht gebildet wurde und jeweils eine Sauerstoffionenleitung besitzen.

Des weiteren bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, die mit einer Luftelektrode und/oder Brenngaselektrode versehen ist, jeweils eine Elektrode mit der oben beschriebenen Struktur umfassend.

Das Gerüst der Elektrode in der vorliegenden Erfindung kann bereitgestellt werden durch Bildung einer porösen Folie mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, die ein Sauerstoffionenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfaßt, wobei die Herstellung durch Folien gießen, einen wasser-basierten Schlicker verwendend, der ein wasser-unlösliches organisches Lösungsmittel mit einem Dampfdruck höher als von Wasser enthält, erfolgt und nachfolgend sintern der porösen Folie.

Die Elektrode der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden durch Imprägnieren eines Schlickers, der ein elektronenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfaßt, vor oder nach dem Sintern der porösen Folie, die eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur hat, weiterem Heißpressen derselben in eine Richtung von Dicke, wenn erforderlich, und dann sintern. Das Laminat von Elektrode/Elektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden durch Bildung einer dichten Elektrolytschicht auf einer Oberfläche der Elektrode mittels thermischen Sprühens oder elektrochemischer Gasphasen deposition eines Sauerstoffionenleitenden Materials.

Des weiteren kann ein Laminat von Elektrodengerüst/Elektrolyt gebildet werden durch Heißdruckanheften eines dichten Festkörperelektrolytens mit einer sauerstoffionenleitenden Eigenschaft an die oben genannte Folie mit der drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, die noch nicht gesintert ist, gefolgt durch Sintern des Laminats. Das Laminat aus Elektrode/Elektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden durch Imprägnieren eines Schlickers, der ein elektronenleitendes Material und/oder einem Sauerstoffionengemischleitendes Material umfasst, in das Elektrodengerüst des gesinterten Laminats hinein, gefolgt durch wiederholtes Sintern des Laminats.

#### Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung zur Illustration einer Struktur für die Elektrode der vorliegenden Erfindung. Fig. 2 ist die Aufnahme eines Rasterelektronenmikro-

skops zur Demonstration eines Elektrodengerüsts gemäß des Beispiels hergestellt.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

Die konventionelle Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist üblicherweise ein gesinterter Körper, hergestellt durch Sintern des feinen Pulvers aus Elektrodenmaterial, und hat eine Struktur bei der sich Partikel und Poren einfach verteilen. D. h., die Poren existieren allein zwischen Partikeln des Elektrodenmaterials. Im Falle des Zusammensetzungsgefälles, ist die Elektrode aufgebaut mit derselben Dispersions-Struktur wie in dem oben genannten Fall, bis auf, daß die Partikel des Elektrodenmaterials in einer Dicken-Richtung der Schicht variieren.

Im Falle der Verwendung eines organischen porenbildenden Stoffs aus festem Pulver, welches während des Sinterns verloren geht, wie in JP-A 6-251772 offen gelegt, erhöht sich eine Porosität der Elektrode, da sich Hohlräume in der Elektrode ausbilden, die größer als die Poren zwischen den Partikeln sind. Allerdings werden, sogar in diesem Falle, die Hohlräume mit einer erhöhten Größe lediglich in der Elektrode verstreut sein und die Elektrode wird nicht aus einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur bestehen, mit dem Ergebnis, daß eine spezifische Oberfläche der Elektrode gering ist und es erheblich schwierig sein wird, andere Partikel in größerer Anzahl an die Hohlräume anzubringen.

Die Elektrode der vorliegenden Erfindung hat eine derartige Struktur, daß Partikel 2 an die Oberfläche eines Gerüsts 1 angeheftet sind, einen porösen, gesinterten Körper mit dreidimensionaler Netzwerkstruktur, wie in Fig. 1 vereinfacht dargestellt, umfassend. Das Gerüst 1 mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur hat zwei Arten von Poren, eine große Pore A, erzeugt durch Luftblasenbildung aufgrund von Flüssigkeitsverflüchtigung (d. h., Poren mit einer Netzwerkstruktur), und eine kleine Pore B zwischen Partikeln, die das Gerüst bilden (d. h., Poren, die sich im Innern des gesinterten Körpers befinden), umfassend. Die Partikel 2 heften an der Oberfläche des Gerüsts 1, d. h., die äußere Oberfläche des Gerüsts und die Oberfläche der großen Pore A.

Im übrigen, obwohl die angebrachten Partikel 2 derart graphisch dargestellt sind, daß die Partikel, aufgrund der Art des Zeichnens, voneinander isoliert sind, ist die wirkliche Struktur derart, daß die angebrachten Partikel 2 untereinander in Kontakt stehen und eine poröse Deckschicht bilden mit einer extremal kleinen Dicke.

Entsprechend unterscheidet sich die Elektrode der vorliegenden Erfindung von der konventionellen, indem der Festkörper zwei Arten von Material umfaßt, ein poröses Gerüst 1 und ein angeheftetes Partikel 2, und die Poren zwei Arten umfaßt, eine großen Pore A und eine kleinen Pore B. Des weiteren hat das Gerüst eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur und die Struktur ist unterschiedlich von der eines porösen Körpers, der durch Verwendung des oben genannten organischen porenbildenden Stoff gebildet wurde.

Die Oberfläche der Elektrode umfaßt die Oberfläche des Gerüsts an das Partikel 2 angeheftet ist, d. h., die äußere Oberfläche des Gerüsts und die Oberfläche der großen Pore A innerhalb einer Netzwerkstruktur. Da die Oberfläche der Elektrode stark vergrößert ist im Vergleich zur konventionellen Elektrode, welche als Oberfläche der Elektrode allein die äußere Oberfläche besitzt, wird deshalb die Dreiphasengrenzlinie beachtlich vergrößert und die Elektrodeneigenschaften äußerst verbessert. Außerdem, da das Elektrodengerüst eine große Menge an Porosität aufweist, sind starke Entlastungsvorgänge bei einem thermischen Schock und einer thermischen Spannung möglich, und Risse aufgrund

Unterschiede der Koeffizienten der thermischen Ausdehnung zum Elektrolyten lassen sich vermeiden. Außerdem kann der thermische Schock und thermische Stress bemerkenswert verringert werden indem ein Material für das Elektrodengerüst verwendet wird, welches das gleiche wie der Elektrolyt oder ein ähnliche Art von Material ist.

Da das Gerüst 1 der Elektrode ein Durchgang für Sauerstoffionen zum Elektrolyten ist, ist eine Sauerstoffionenleitung für das Gerüst zu einem bestimmten Maße nötig. Entsprechend wird als Material für das Gerüst ein Material mindestens aus den Sauerstoffionenleitenden Materialien oder den Sauerstoffionengemischleitenden Materialien ausgewählt.

Andererseits, da die angehefteten Partikel 2 als Durchgang für Elektronen zur Annahme oder Abgabe eines Sauerstoffions an der Dreiphasengrenze dienen, ist für die angebrachten Partikel in einem gewissen Maße eine Elektronenleitfähigkeit erforderlich. Aus diesem Grunde umfassen die angebrachten Partikel mindestens ein Material ausgesucht aus den elektronenleitenden Materialien oder den Sauerstoffionengemischleitenden Materialien.

Vorzugsweise wird zumindest ein Teil der angebrachten Partikel 2 ein elektronenleitendes Material umfassen. D. h., die angebrachten Partikel umfassen nur ein elektronenleitendes Material oder umfassen eine Mischung aus elektronenleitendem Material und Sauerstoffionengemischleitendem Material.

In der vorliegenden Spezifikation ist ein Sauerstoffleitendes Material definiert als ein Sauerstoffleitendes Material mit einer Ionentransferzahl von mindestens 0.7. Ein Sauerstoffionengemischleitendes Material ist definiert als ein Sauerstoffleitendes Material mit einer Ionentransferzahl von 0.1 und 0.7. Ein Sauerstoffleitendes Material mit einer Ionentransferzahl von weniger als 0.1 ist ein elektronenleitendes Material.

Das erste ausgewählte Material geeignet für das Gerüst 1 ist ein Sauerstoffionenleitendes Material, welches konventionell als Festkörperelektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingesetzt wird. D. h., Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) mit einer Fluoritstruktur stellt ein solches Material dar, wie auch andere, die als Festkörperelektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle bekannt sind, gleichfalls Verwendung finden können.

LaGaO<sub>3</sub>-basierte Oxidmaterialien mit einer Perowskit-Kristallstruktur, die eine Zusammensetzung repräsentiert durch die folgende Formel 1 umfassen, erweisen sich als Sauerstoffleitende Materialien mit einer im Vergleich zu YSZ überlegenen Leitfähigkeit, die von den Erfindern der vorliegenden Erfindung schon als Patentanmeldung eingebracht wurden. Außerdem, da die oben genannten Materialien Eigenschaften haben, die geeignet als ein Festkörperelektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle sind, und eine hohe elektrische Leitfähigkeit sogar bei geringen Temperaturen aufweisen, kann eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle dergestalt konstruiert werden, daß sie bei niedrigeren Temperaturen als bei der konventionellen Temperatur von ungefähr 1000°C betrieben wird. Diese Materialien sind auch für das Gerüst der Elektrode der vorliegenden Erfindung geeignet.

60  $Ln_{1-x}A_xGa_{1-y}B_{1,y}B_{2,z}O_3$  1

In der Formel, ist Ln ein oder mehrere ausgewählt aus La, Ce, Pr, Nd und Sm, vorzugsweise La und/oder Nd, eher vorzuziehen La; ist A ein oder mehrere ausgewählt aus Sr, Ca und Ba, vorzugsweise Sr; ist B1 ein oder mehrere ausgewählt aus Mg, Al und In, vor-

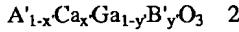
zugsweise Mg; ist B2 ein oder mehrere ausgewählt aus Co, Fe, Ni und Cu, vorzugsweise Co oder Fe, eher vorzuziehen Co; ist x von 0.05 bis 0.3, vorzugsweise von 0.10 bis 0.25, eher vorzuziehen von 0.17 bis 0.22; ist y von 0.025 bis 0.29, vorzugsweise von 0.025 bis 0.17, eher vorzuziehen von 0.09 bis 0.13; ist z von 0.01 bis 0.15, vorzugsweise von 0.02 bis 0.15, eher vorzuziehen von 0.07 bis 0.10;  $y + z \leq 0.3$ , vorzugsweise  $y + z =$  von 0.10 bis 0.25.

Im Falle der Bildung eines Gerüsts unter Verwendung eines Sauerstoffionengemischleitenden Materials, können LaGaO<sub>3</sub>-basierte Oxidmaterialien mit einer Perowskit-Kristallstruktur als richtige Materialien aufgezählt werden, wobei die Materialien repräsentiert sind durch die oben genannte Formel 1, wobei Ln, A, B1, B2 und x wie oben angegeben und y und z wie folgt sind.

y ist von 0 bis 0.29, vorzugsweise 0.025 to 0.17, eher vorzuziehen von 0.09 bis 0.13;  $0.15 < z \leq 0.3$ , vorzugsweise  $0.15 < z \leq 0.25$ ;  $y + z \leq 0.3$ , vorzugsweise  $y + z =$  von 0.10 bis 0.25

D. h., LaGaO<sub>3</sub>-basierte Oxidmaterialien, in ihrer Zusammensetzung durch die oben angegebene Formel 1 repräsentiert, sind Sauerstoffionenleiter im Falle, daß z bis zu 0.15 ist, da sie eine große Ionentransferzahl besitzen, während sich im Falle von z mit einem Wert höher als 0.15 die Transferzahl verringert mit dem Ergebnis, daß die Materialien zu den Sauerstoffionengemischleitern zählen.

Materialien die ebenfalls die Perowskitstruktur aufweisen, die durch die folgenden Formel 2 repräsentiert sind, können als andere Sauerstoffionengemischleitende Materialien geeignet für ein Gerüstmaterial aufgezählt werden.



In der Formel, ist A' ein oder mehrere ausgewählt aus Lanthanoid-Metallen mit einem octa-koordinierten Ionenradius bei trivalenten Ionen von 1.05 bis 1.15 Å; ist B' ein oder mehrere ausgewählt aus Co, Fe, Ni und Cu, vorzugsweise Co; x' ist von 0.05 bis 0.3, vorzugsweise von 0.05 bis 0.2; y' ist von 0.05 bis 0.3, vorzugsweise von 0.08 bis 0.2.

Beispiele für A' sind Nd, Pr, Sm, Ce, Eu, Gd und ähnliche, und unter diesen Beispielen Nd vorzuziehen. Die Materialien durch die Formel 2 repräsentiert können eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, die höher als für Materialien repräsentiert durch Formel 1 liegt.

Ist die Elektrode eine Brenngaselektrode (Anode), so ist das Gerüst zusammengesetzt aus den oben genannten Sauerstoffionengemischleitern nicht vorzuziehen, da sich die totale elektrische Leitfähigkeit unter den reduzierenden Bedingungen, denen die Brenngaselektrode ausgesetzt ist, verringert. Ist die Elektrode eine Luftelektrode (Kathode), so tritt das oben genannte Problem nicht auf, selbst wenn der Sauerstoffionengemischleiter für das Gerüst verwendet wird.

Entsprechend kann das Gerüstmaterial für die Luftelektrode sowohl aus einem Sauerstoffionenleiter, als auch einem Sauerstoffionengemischleiter oder einem Gemisch derselben bestehen.

Die Partikel, die an der Oberfläche des Gerüsts 1 mit der drei-dimensionalen Netzwerkstruktur angeheftet sind (die Oberfläche des Gerüsts 1 beinhaltet Hohlräume in der Netzwerkstruktur, d. h., die Oberfläche von großen Poren A), umfassen, wie oben aufgeführt, ein elektronenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material. Die angehefteten Partikel können Materialien sein, wel-

che konventionell für eine Brenngaselektrode oder eine Luftelektrode verwendet werden.

Als Material für die angehefteten Partikel für die Brenngaselektrode kann mindestens eines von Ni, Co und Ce<sub>1-m</sub>C<sub>m</sub>O<sub>2</sub> (C ist ein oder mehrere ausgewählt aus Sm, Gd, Y und Ca, m = von 0 bis 0.4) ausgewählt werden. Unter diesen, ist Ce<sub>1-m</sub>C<sub>m</sub>O<sub>2</sub> ein Sauerstoffionengemischleiter (der Fall von m = 0 entspricht CeO<sub>2</sub>) und die Metalle sind selbstverständlich Elektronenleiter. Das Bevorzugte ist ein Gemisch aus mindestens einem Metall ausgewählt aus Ni und Co (vorzugsweise Ni) und Ce<sub>1-m</sub>C<sub>m</sub>O<sub>2</sub>.

Als Material für die angehefteten Partikel der Luftelektrode kann ein elektronenleitendes Material oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material verwendet werden.

15 Mindestens ein Material kann ausgewählt aus LaMnO<sub>3</sub>-basiertem Oxid, LaCoO<sub>3</sub>-basiertem Oxid, SmCoO<sub>3</sub>-basiertem Oxid und PrCoO<sub>3</sub>-basiertem Oxid Verwendung finden. Z. B., das LaMnO<sub>3</sub>-basierte Oxid ist definiert als Materialien, welche Materialien beinhalten in denen ein Teil des La oder 20 Mn durch andere Metalle substituiert wird. Die Materialien anders als LaMnO<sub>3</sub>-basierte Oxide sind in der gleichen Weise definiert. Z. B. können Materialien verwendet werden, in denen ein Teil von La konventionell bekannt durch Sr und/oder Ca substituiert werden kann.

25 Die Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle wird in einem derartigen Aufbau verwendet, daß ein Festkörperelektrolyt integral mit dieser verbunden ist. Die Elektrode der vorliegenden Erfindung, bei der die Partikel eines Elektrodenmaterials an die Oberfläche des Gerüsts von einem porösen, gesinterten Körper mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur angeheftet werden, können mit einem Elektrolytmaterial integriert werden durch Verfahren wie thermisches Druck-Anheften vor dem Sintern oder thermisches Sprühen eines Elektrolytmaterials auf eine gesinterte 30 Elektrode, wie nachfolgend beschrieben.

Das Elektrodengerüst kann das selbe Material sein wie die Elektrolytschicht oder die selbe Gruppe von Materialien davon, um eine thermische Spannung in der Grenzschicht zwischen dem Elektrolyten und Elektrode zu beseitigen oder zu minimieren, was ein Problem ist im Falle einer Integration der Elektrode mit dem Festkörperelektrolyten. Die selbe Gruppe von Materialien bedeutet Materialien mit der selben Hauptkomponente und der selben Kristallstruktur.

35 Z. B., im Falle eines Festkörperelektrolyten aus YSZ, kann das Elektrodengerüst aus YSZ aufgebaut sein. Im Falle eines Festkörperelektrolyten aus einem Sauerstoffionenleiter, repräsentiert durch die oben genannte Formel 1 (d. h., ein "z Wert" ist bis zu 0.15), kann das Elektrodengerüst durch denselben Sauerstoffionenleiter oder ein Material aufgebaut sein, welches repräsentiert ist durch die selbe Formel 1 und einen "z Wert" von mehr als 0.15 hat, was ein Sauerstoffionenleiter ist, welcher derselben Gruppe angehört. Die Verbindungen, repräsentiert durch die oben genannte Formel 2, können ebenfalls zufriedenstellend als Elektrodengerüst genutzt werden, da die Verbindungen zu derselben Gruppe von Materialien gehören mit einer Gemeinsamkeit dergestalt, daß Seltene Erd-GaO<sub>3</sub>-basierte Oxide die Perowskit-Kristallstruktur besitzen.

40 Ist, wie oben erwähnt, das Material des Gerüsts, welches einen großen Teil der Elektrode ausmacht, das selbe Material wie das des Festkörperelektrolyten oder von derselben Gruppe davon, so kann das Problem bezüglich der thermischen Spannung der Grenzschicht zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode beseitigt oder drastisch reduziert werden. Allerdings hat das Elektrodengerüst der vorliegenden Erfindung eine dreidimensionale Netzwerkstruktur mit einer großen Oberfläche und die Struktur besitzt eine Funktion, einen thermischen Schock und einen thermischen Streß zu

entlasten, mit dem Ergebnis, daß Risse aufgrund des Unterschiedes in der thermischen Ausdehnung zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode kaum verursacht werden können, selbst wenn das Material der Elektrode ein anderen Typ als das des Elektrolyten ist.

Ein Prozeß zur Herstellung der Elektrode, des Gerüstes davon, und des Laminats von Elektrode/Elektrolyt der vorliegenden Erfindung wird nachfolgend beschrieben.

Das Elektrodengerüst zusammengesetzt aus einem porösen, gesinterten Körper mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur kann, entsprechend der Methode offengelegt in JP-A 8-49002, hergestellt werden durch Bildung einer Schaumfolie, ein wasserunlösliches organisches Lösungsmittel verwendend, und Heißverdichten der erhaltenen Folie in Richtung von Dicke, falls notwendig, gefolgt von Sintern. Allerdings wird ein keramisches Pulver, welches als Gerüstmaterial für die Elektrode (d. h., ein Sauerstoffionenleitendes Material und/oder einem Sauerstoffionengemischleitendes Material) dient, verwendet, statt des Metallpulvers, wie in der oben genannten Veröffentlichung offengelegt.

Ein Pulver für das Gerüstmaterial zur Bildung der Schaumfolie (nachfolgend bezeichnet als Rohmaterialpulver) kann durch eine konventionelle Methoden bereitgestellt werden, falls das Pulver nicht auf dem Markt erhältlich ist. Z. B., im Falle des Gerüstmaterials mit einer Zusammensetzung repräsentiert durch Formel 1, kann das Rohmaterialpulver bereitgestellt werden durch Mischen eines Oxides von jedem Metall (d. h., Ln, A, Ga, B1 und B2) oder dem Vorläufer davon, der thermisch in ein Oxid (z. B., Karbonate, Karboxylsäure u.s.w.) zersetzt wird, in einem Verhältnis derart, daß eine vorgegebene Zusammensetzung erstellt wird, und Kalzinieren des Gemisches, gefolgt durch Pulversieren mit einer Kugelmühle oder ähnlicher. Die durchschnittliche Korngröße des Rohmaterials ist vorzugsweise von 0,5 bis 500 µm, eher vorzuziehen von 0,5 bis 200 µm.

Ein Schlicker zur Bildung einer Folie wird bereitgestellt durch Mischen des Rohmaterialpulvers für ein Elektrodengerüst mit einem wasser-unlöslichen organischen Lösungsmittel, welches einen Dampfdruck größer als Wasser besitzt, einem oberflächenaktiven Stoff, einem wasser-löslichem Harzbinder, einem Weichmacher und Wasser. Der Schlicker ist derselbe wie ein wasser-basierter Schlicker, der in dem konventionellen Folienguß-Verfahren verwendet wird, bis auf das Beifügen des wasser-unlöslichen organischen Lösungsmittels als Blähmittel.

Das wasser-unlösliche organische Lösungsmittel ist nicht speziell limitiert, solange das Lösungsmittel einen Dampfdruck größer als Wasser hat, und ist vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffhaltiges Lösungsmittel mit einer Kohlenstoffzahl von 5 bis 8, z. B., Neopentan, Hexan, Isobexan, Heptan, Isoheptan, Octan, Benzol, Toluol u. s. w. Der oberflächenaktive Stoff ist nicht speziell limitiert und neutrale Waschmittel zur Verwendung bei Geschirr können genutzt werden. Die Beispiele für den wasser-löslichen Harzbinder sind Methylzellulose, Hydroxypropylmethyl-Zellulose, Hydroxyethylmethyl-Zellulose, Ammonium Carboxymethyl Zellulose, Ethyl Zellulose, Poly(vinyl)Alkohol und so ähnlich. Der Weichmacher kann verwendet werden, falls nötig, und ist ausgewählt aus mehrwertigen Alkoholen, Fett und Öl, Ether und Ester. Die Beispiel für den Weichmacher sind Polyethylenglykol, Olivenöl, Petroleum Ether, n-Dibutylphthalat, Sorbitanmonooleat, Glycerol u. s. w.

Das Mischungsverhältnis der oben-genannten Bestandteile ist, in Gewichtsprozent, wie folgend, zum Beispiel. Rohmaterialpulver zur Bildung eines Elektrodengerüsts: 5-80% wasser-unlösliches organisches Lösungsmittel: 0,05-10% wasserlöslicher Harzbinder: 0,5-20%

oberflächenaktiver Stoff: 0,05-10% Weichmacher: bis zu 15% (0% ist möglich) Ausgleich: Wasser

Der wasser-basierte Schlicker wird ausreichend gemischt und eine Folie wird aus dem Schlicker gebildet mit bekannten Verfahren wie dem Streichmesserverfahren, Schlickergußverfahren oder ähnliche und die gebildete Folie wird getrocknet mit dem Ergebnis, daß das wasser-unlösliche organische Lösungsmittel mit einem Dampfdruck höher als von Wasser sich verflüchtigt und abdampft bevor das Wasser abdampft. Zum Beispiel, im Falle des oben genannten Kohlenwasserstoffbasierten organischen Lösungsmittels, als ein wasser-unlösliches organisches Lösungsmittel verwendet, erfolgt die Verdampfung des organischen Lösungsmittels bei einer Temperatur von 5°C oder höher. Die Trocknung wird vorzugsweise bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur, z. B., 50°C oder niedriger, ausgeführt, um eine schnelle Wasserverdampfung zu vermeiden. Da das verdampfende Lösungsmittel in einem Zustand der Dispersion im Schlicker eingeschlossen ist, bleiben große Luftblasen, die während des Verdampfens des Lösungsmittel durch Volumenexpansion entstehen, in der Folie nach Abdampfen desselben zurück. Wenn auch das Wasser verdampft ist und der Trocknungsvorgang abgeschlossen ist, erhält man eine poröse, geschäumte Folie, die eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur enthält, erzeugt aufgrund der Bildung von großen Luftblasen. Wie in Fig. 1 dargestellt, ist die Größe der oben genannten Luftblasen beachtlich größer als die Partikelgröße des Pulvers vom Gerüstmaterial, welches für die Bildung des Schlickers verwendet wird, und ist vergleichsweise einheitlich. Die Folie hat eine Festigkeit, die eine Handhabung ermöglicht, obwohl die Porosität der Folie groß ist, weil der Harzbinder und Weichmacher in ihr enthalten sind.

Wenn die poröse geschäumte Folie gesintert wird, bleibt die drei-dimensionale Netzwerkstruktur nach dem Sintern bestehen und man erhält das Elektrodengerüst, welches porös ist und eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur besitzt. Die Sinterbedingungen sind auf die Art des Rohmaterialpulvers bezogen dergestalt eingestellt, daß ein ausreichendes Sintern vorhanden ist. Entfetten der Folie zum Entfernen organischer Komponenten (z. B., Binder, Weichmacher und oberflächenaktiver Stoff) kann vor dem Sintern ausgeführt werden durch Erhitzen auf eine Temperatur, die geringer als 45 eine Sintertemperatur ist.

In Fig. 2 ist als Beispiel eine Rasterelektronenmikroskop Aufnahme von einem Elektrodengerüst nach dem Sintern gezeigt, die eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur hat. Wie aus Fig. 2 ersichtlich entsteht eine Anzahl von Poren (Hohlräumen), die beachtlich größer als die Korngröße des Rohmaterialpulvers, welches das Gerüst aufbaut, sind und der gesinterte Körper hat eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur. Zusätzlich zu der Oberfläche der großen Poren (Pore A in Fig. 1) ist der gesinterte Körper selbst, der die dreidimensionale Netzwerkstruktur bildet, ein poröser Körper, der durch Sintern des Pulvers hergestellt wird und feine Poren in seinem Innern besitzt (Pore B in Fig. 1) mit dem Ergebnis, daß das Elektrodengerüst eine recht große Maß an gesamter spezifischer Oberfläche (eine gesamte spezifische Oberfläche aus der Oberfläche der äußeren Pore A und der Oberfläche der inneren Pore B) besitzt. Die gesamte spezifische Oberfläche wird auf größer als 1000 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> geschätzt.

Die Elektrode der vorliegenden Erfindung wird erstellt durch Anheften von Partikel 2 an die Oberfläche des porösen, gesinterten Körpers mit der dreidimensionalen Netzwerkstruktur (d. h., Elektrodengerüst 1). Das Anheften kann ausgeführt werden durch Imprägnieren eines Schlickers, der

Partikel 2 enthält, in das Elektrodengerüst hinein, gefolgt von Sintern. Der hierfür verwendete Schlicker kann ein jeder der wasser-basierten Schlicker oder organischen Lösungsmittel-basierten Schlicker sein und kann arrangiert werden durch Verteilen von Partikel 2 (d. h., Pulver für ein Elektrodenmaterial) in Wasser, welches den oben genannten wasser-löslichen Harzbinder und oberflächenaktiven Stoff enthält, oder durch Verteilen von Partikel 2 in einem organischen Lösungsmittel, welches einen Harzbinder oberflächenaktiven Stoff in dem organischen Lösungsmittel gelöst enthält. Der Schlicker hat vorzugsweise einen Pulverinhalt an Gewicht von 20 bis 70%. Das Pulver in dem Schlicker hat vorzugsweise eine mittlere Korngröße von 0.5 to 200  $\mu\text{m}$ .

Wie aus Fig. 1 und Fig. 2 ersichtlich, haften die in dem Schlicker zum Imprägnieren enthaltenen Partikel, da die Hohlräume des Elektrodengerüsts beträchtlich größer sind als die Korngröße des Pulvers im Schlicker und miteinander in Verbindung stehen, an die äußere Oberfläche des porösen Elektrodengerüsts, dringen aber auch in die Hohlräume im Innern des Elektrodengerüsts, um an die Oberfläche derselben anzuhafsten. Die angebrachten Partikel sind mit der Oberfläche des Gerüsts oder miteinander verbunden durch Sintern bei einer angemessenen Temperatur nach dem Imprägnieren.

Die erstellte Elektrode mit angebrachten Partikeln, welche für eine Brenngaselektrode geeignet sind, kann für die Brenngaselektrode verwendet werden und die erstellte Elektrode mit angebrachten Partikeln, welche für eine Luftelektrode geeignet sind, kann für die Luftelektrode verwendet werden. Wenn versucht wird die auf diese Weise gewonnene Elektrode mit dem Festkörperelektrolyten zu integrieren, ist Druck-Anheften der Elektrode an einen mit dem Foliengußverfahren erstellten Festkörperelektrolyten nicht möglich, da die Elektrode schon gesintert wurde. Jedoch kann eine dichte Elektrolytschicht, die mit der gesinterten Elektrode integriert ist, hergestellt werden durch Bildung einer Schicht, die ein Sauerstoffionenleitendes Material durch thermisches Sprühen oder elektrochemische Gasphasendeposition umfasst, auf einer Seite der Elektrode.

Im Falle einer Integration mit einem Festkörperelektrolyten, gebildet mittels des Foliengußverfahrens, kann die Integration durch Integration vor dem Sintern der Elektrode erreicht werden. D. h., wie oben erwähnt, wird eine poröse Folie für das Elektrodengerüst, die noch nicht gesintert wurde und eine dreidimensionale Netzwerkstruktur besitzt, durch Bildung einer Schaumfolie bei Verwendung des Rohmaterialpulvers für das Elektrodengerüst erhalten. Ein Laminat von Elektrodengerüst/Elektrolyt kann durch Heißdruck-Anheften, z. B. bei Verwenden einer Heißpresse, einer dichten und ungesinterten Folie des Festkörperelektrolyten, die separat durch Folienguß präpariert wurde (nachfolgend bedeutet "ungesintert", daß "Sintern noch nicht ausgeführt wurde"), an die poröse Folie hergestellt werden. Obwohl die ungesinterte poröse Folie zur Bildung des Elektrodengerüsts eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur besitzt und ein großes Maß an Porosität besitzt, hat die Folie ausreichend Festigkeit, ein Heißdruck-Anheften zu erlauben, was durch einen Harzbinder und Weichmacher beigetragen wurde.

Partikel werden an die Oberfläche des Elektrodengerüsts angeheftet durch Imprägnieren eines Schlickers, welches das Anheften von Partikeln in das Elektrodengerüst hinein beinhaltet, das Laminat Elektrodengerüst/Elektrolyt ausbildend, welches durch Sintern erhalten wird (die Oberfläche des Elektrodengerüsts beinhaltet die äußere Oberfläche und die Oberfläche der großen Poren, wie oben erwähnt). Ein Laminat von Elektrode/Elektrolyt wird hergestellt durch erneutes Sintern des Laminats nach der Imprägierung, auf

diese Weise die angehefteten Partikel mit dem Gerüst verbindend.

Wie oben erwähnt wird ein Drei-Schichten-Laminat, Luftelektrodengerüst/Elektrolyt/Brenngaselektrodengerüst 5 umfassend, hergestellt durch Heißdruck-Anheften mit einer Heißpresse einer porösen Folie für das Luftelektrodengerüst, einer porösen Folie für das Brenngaselektrodengerüst und einer Elektrolytfolie, die dicht gebildet und separat hergestellt wird, gefolgt durch Sintern. Eine einzelne Zelle für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle des Flachzellentyps mit einer Dreischichtstruktur, Luftelektrode/Elektrolyt/Brenngaselektrode umfassend, wird erstellt durch Imprägnieren eines Schlickers, welches das Anheften von Partikeln in das Luftelektrodengerüst und das Brenngaselektrodengerüst hinein beinhaltet, das gesinterte Dreischichtlaminat ausbildend, um auf diese Weise die Partikel an die Oberfläche der Elektrodengerüste anzuheften, gefolgt durch erneutes Sintern. Natürlich kann jeweils die Luftelektrode und Brenngaselektroden mit dem oben genannten Verfahren hergestellt werden. Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle des bipolaren Typs oder monolithischen Typs kann hergestellt werden durch Verwendung der einzelnen Zellen des oben genannten Flachzellentyps für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle.

25

## BEISPIEL

Jedes Metalloxidpulver wurde so zusammengemischt, daß sich eine Zusammensetzung von 30  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.11}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$  (nachfolgend als LSGMC bezeichnet) mit der Kugelmühle ergab. Das gemischte Pulver wurde bei 1100°C kalziniert und dann nochmals mit der Kugelmühle gemischt, um auf diese Weise ein LSGMC Rohmaterialpulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von ungefähr 1.5  $\mu\text{m}$  zu erhalten.

Ein Wasser-Schlicker wurde zusammengestellt, der in Wasser 48.8% des Rohmaterialpulvers, 2.4% eines wasser-unlöslichen organischen Lösungsmittels (Hexan), 9.8% eines oberflächenaktiven Stoffes (ein neutrales Waschmittel für Geschirr), 4.9% eines wasser-löslichen Harzbinders (Methylzellulose) und 4.9% eines Weichmachers (Glycerin), basierend auf dem Gewicht der Zusammensetzung, enthielt und eine Folie mit einer Dicke von 2 mm wurde mit dem Schlicker mittels des Streichmesserverfahrens gebildet. 45 Eine Anzahl von Luftblasen mit einer vergleichsweise gleichmäßigen Größe wurden in der Folie erzeugt durch Stehenlassen der gebildeten Folie für eine Stunde bei einer Temperatur von 30°C, um auf diese Weise eine ungesinterte Schaumfolie mit einer Dicke von ungefähr 6 mm und mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur zu erhalten.

Nach Trocknung der porösen Schaumfolie wurde ein Laminat hergestellt zur Bildung eines Elektrolyt/Elektroden-Gerüsts, welches noch nicht gesintert wurde, durch Heißdruck-Anheften der porösen Schaumfolie mit einer Heißpresse an eine dichte Elektrolytfolie, welche vorher mittels des Streichmesserverfahrens präpariert worden war. Die vorher präparierte Elektrolytfolie war hergestellt worden durch Verwendung eines Rohmaterialpulvers, LSGMC der oben genannten Zusammensetzung umfassend, einen Löslichkeitsmittelbasierten Schlicker arrangierend, der in einem organischen Lösungsmittel 61% des Rohmaterialpulvers, 0.6% eines oberflächenaktiven Stoffes (Maleat), 1.8% eines Bindemittels Poly(vinylbutyral) und 1.8% eines Weichmachers (Di-n-Butylphthalat), basierend auf dem Gewicht der Zusammensetzung, enthält und eine Folie vom Schlicker mittels des Streichmesserverfahrens bildend mit einer Dicke von 0.25 mm.

Ein Laminat von Elektrolyt/Elektroden-Gerüst wurde er-

stellt durch Sintern des oben genannten Laminats an Luft bei 1500°C für 3 Stunden. Eine Aufnahme der Oberfläche des Elektrodengerüsts vom Laminat mittels Rasterelektronenmikroskopie (Vergrößerung: 40 000) ist in Fig. 2 gezeigt. Wie der Fig. 2 entnommen werden kann, weist das Elektrodengerüst eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur auf. Unabhängig davon wurde ein gesinterter Körper aus einem Elektrodengerüst bestehend auf die gleiche Weise hergestellt und die Porösität sowie die spezifische Oberfläche des gesinterten Körpers vermessen, wobei das Ergebnis eine Porösität von ungefähr 50% und eine totale spezifische Oberfläche von 1000 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> aufwies. Eine Größe der Poren lag innerhalb eines Bereiches von ungefähr 20 bis 1000 µm.

Ein wasser-basierter Schlicker oder ein Lösungsmittelbasiert Schlicker, beide ein Gemisch von NiO und CeO<sub>2</sub> umfassend (die durchschnittliche Korngröße der jeweiligen Pulver war 1.0 µm und die Schlicker beinhalteten einen Harzbinder und oberflächenaktiven Stoff), wurde in das Elektrodengerüst des Laminats von Elektrolyt/Elektroden-Gerüst imprägniert und das Laminat an Luft bei 1200°C für 3 Stunden gesintert, um auf diese Weise die Partikel zu verbinden, welche an das Elektrodengerüst mittels Imprägnieren angeheftet waren. Somit wurde eine Brenngaselektrode, die mit dem Elektrolyt integriert wurde, hergestellt, wobei die Brenngaselektrode mit einem Gerüst, welches eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur besitzt, aus LSGMC zusammengesetzt ist und eine recht große spezifische Oberfläche aufweist, bei der NiO und CeO<sub>2</sub> an die Oberfläche des Gerüsts gleichmäßig und in einem hochgradig dispersen Zustand angeheftet wurden. NiO unter den angehefteten Partikeln wird zu Ni reduziert wenn es einer reduzierenden Bedingung mit hoher Temperatur im Zuge des Betriebs der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ausgesetzt wird.

Im Falle einer Luftelektrode wurde ein Laminat aus Elektrode/Elektrolyt hergestellt, auf die gleiche Weise wie in dem oben genannten Fall der Brenngaselektrode, durch Imprägnieren eines Schlickers, welches ein Pulver des richtigen Materials wie zum Beispiel LaMnO<sub>3</sub>-basierte Oxide, LaCoO<sub>3</sub>-basierte Oxide, SmCoO<sub>3</sub>-basierte Oxide und PrCoO<sub>3</sub>-basierte Oxide enthält, und sintern, z. B., bei 1200°C für 3 Stunden an Luft. LaMnO<sub>3</sub>-basierte Oxide wurde meistens als konventionelles Material für eine Luftelektrode verwendet, da es einen Koeffizienten der thermischen Ausdehnung hat, der sich nur gering von dem des YSZ unterscheidet, trotz einer elektrischen Leitfähigkeit, die nicht so hoch ist. In der vorliegenden Erfindung ist das Material kaum empfindlich für eine thermische Spannung, da das Material an das Elektrodengerüst angeheftet ist. Deshalb ist es möglich ein Material mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auszusuchen ohne die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung zu berücksichtigen, um auf diese Weise eine Eigenschaft der Elektrode zu verbessern.

In Bezug auf das Elektrodengerüst können weiterhin, statt des oben genannten LSGMC, Sauerstoffionengemischleiter verwendet werden, welche vom gleichen Typ wie LSGMC sind (d. h., die eine Zusammensetzung besitzen, die durch die oben aufgeführte Formel 1 repräsentiert ist) und einen höheren Anteil an Co besitzen, oder Sauerstoffionengemischleiter von NdGaO<sub>3</sub>-basierten Oxiden mit einer Zusammensetzung repräsentiert durch die Formel 2, und auch YSZ, welches konventionell benutzt wird, kann verwendet werden.

Die Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung umfasst ein poröses Gerüst mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, welches eine große Oberfläche aufweist, an die Partikel eines Elektrodenmaterials angeheftet sind, mit dem Ergebnis, eine große Verlängerung der Dreiphasengrenzlinie in der Elektrode zu er-

reichen, um auf diese Weise eine Eigenschaft der Elektrode beachtlich zu steigern.

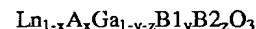
Da das poröse Gerüst der Elektrode außerdem ein recht großes Maß an spezifischer Oberfläche besitzt, ist ein Entlastungsvorgang bei einem thermischen Schock und thermischer Spannung vorhanden, um auf diese Weise vor Rissen der Elektrode zu schützen aufgrund der Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten. Zudem kann das poröse Gerüst der Elektrode hergestellt werden durch Verwendung des gleichen Materials wie beim Elektrolyten und in diesem Falle bestünde kein Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen beiden, um auf diese Weise die eigentliche Erzeugung von thermischen Spannung zu verhindern. Die an die Elektrode angehefteten Partikel sind ebenfalls kaum empfindlich für einen thermischen Schock, da die Partikel, die an das Gerüst angebracht sind, ein großes Maß an spezifischer Oberfläche besitzen.

Als das zusammenfassende Ergebnis, wie oben er wähnt, kann eine SOFC konstruiert werden, die eine bemerkenswert erhöhte Outputeigenschaft und Zuverlässigkeit besitzt.

#### Patentansprüche

1. Eine Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle umfassend:  
ein Gerüst bestehend aus einem porösen, gesinterten Körper mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, ein Sauerstoffionenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfassend; und  
Partikel, welche an die Oberfläche des Gerüsts angeheftet sind, wobei die Partikel ein elektronenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfassen.

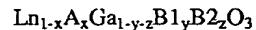
2. Die Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle wie in Anspruch 1 beansprucht, bei der genannter poröser, gesinterter Körper ein Material umfaßt mit einer Zusammensetzung repräsentiert durch die folgende Formel:



wobei Ln eins oder mehrere ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus La, Ce, Pr, Nd und Sm umfaßt; A eins oder mehrere ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus Sr, Ca und Ba ist; B1 eins oder mehrere ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus Mg, Al und In ist; B2 eins oder mehrere ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus Co, Fe, Ni und Cu ist;  
x von 0.05 bis 0.3 ist;  
y von 0.025 bis 0.29 ist;  
z von 0.01 bis 0.15 ist; und  
y + z ≤ 0.3.

3. Die Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle wie in Anspruch 1 beansprucht, bei der genannter poröser, gesinterter Körper Yttrium-stabilisiertes Zirconiumoxid umfaßt.

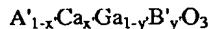
4. Die Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle wie in Anspruch 1 beansprucht, bei der genannter poröser, gesinterter Körper ein Material umfaßt, dessen Zusammensetzung durch die folgende Formel repräsentiert ist und genannte Elektrode eine Luftelektrode ist:



wobei Ln eins oder mehrere ausgesucht aus der Gruppe

bestehend aus La, Ce, Pr, Nd und Sm umfaßt; A eins oder mehrere ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus Sr, Ca und Ba ist; B1 eins oder mehrere ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus Mg, Al und In ist; B2 eins oder mehrere ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus Co, Fe, Ni und Cu ist;  
 x von 0.05 bis 0.3 ist;  
 y von 0 bis 0.29 ist;  
 $0.15 < z \leq 0.3$ ; und  
 $y + z \leq 0.3$ .

5. Die Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle wie in Anspruch 1 beansprucht, bei der genannte poröser, gesinterter Körper ein Material mit einer Zusammensetzung repräsentiert durch die folgende Formel umfaßt und genannte Elektrode eine Luftelektrode 15 ist:



wobei A' eins oder mehrere ausgewählt aus Lanthanoid-Metallen mit einem octa-koordinierten Ionenradius bei trivalenten Ionen von 1.05 bis 1.15 Å ist; B' eins oder mehrere ausgewählt von der Gruppe bestehend aus Co, Fe, Ni und Cu ist;  
 x' von 0.05 bis 0.3 ist; und  
 y' von 0.05 bis 0.3 ist.

6. Die Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle wie in einer der Ansprüche 1 bis 3 beansprucht, bei der genannte Partikel mindestens eins ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus Ni, Co und  $Ce_{1-m}C_mO_2$  30 umfaßt und genannte Elektrode eine Brenngaselektrode ist, wobei C eins oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sm, Gd, Y und Ca ist, und m von 0 bis 0.4 ist.

7. Die Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle wie in einer der Ansprüche 1 bis 5 beansprucht, bei der genannte Partikel mindestens ein Material ausgesucht aus  $LaMnO_3$ -basierten Oxiden,  $LaCoO_3$ -basierten Oxiden,  $SmCoO_3$ -basierten Oxiden und  $PrCoO_3$ -basierten Oxiden umfaßt, und genannte Elektrode eine Luftelektrode ist.

8. Ein Laminat von Elektrode/Elektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle umfassend:  
 eine Festkörperelektrolytschicht, die dicht ist und eine Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzt;  
 eine Elektrode wie in einer der Ansprüche 1 bis 7 beansprucht; und  
 genannte Elektrode integral auf einer Seite der genannten Festkörperelektrolytschicht gebildet.

9. Ein Laminat von Elektrode/Elektrolyt für eine 50 Hochtemperatur-Brennstoffzelle umfassend:  
 eine Festkörperelektrolytschicht, die dicht ist und eine Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzt;  
 zwei Elektroden, bei der jede der beiden wie in einer der Ansprüche 1 bis 3 ist;  
 genannte Elektrolytschicht eine und eine zweite Seite umfassend; und  
 genannte zwei Elektroden jeweils integral auf genannter einen oder anderen Seite der Festkörperelektrolytschicht gebildet.

10. Ein Laminat von Elektrode/Elektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle umfassend:  
 eine Festkörperelektrolytschicht, die dicht ist und eine Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzt; genannte Elektrolytschicht eine und eine zweite Seite umfassend;  
 eine Elektrode wie in einer der Ansprüche 1, 5 und 7 beansprucht;  
 eine andere Elektrode wie in einer der Ansprüche 1, 3

und 6 beansprucht;  
 genannte eine Elektrode oder andere Elektrode integral auf jeweils einer und anderen Seite der Festkörperelektrolytschicht gebildet.

11. Ein Laminat von Elektrode/Elektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle wie in einer der Ansprüche 8 bis 10 beansprucht, bei der genannte Festkörperelektrolytschicht und das Gerüst von genannter Elektrode das selbe Material oder den selben Typ von Material umfaßt.

12. Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, eine Luftelektrode und/oder Brenngaselektrode umfassend, bei der jede der beiden genannten Luftelektrode und Brenngaselektrode eine Elektrode gemäß einer der Ansprüche 1 bis 7 ist.

13. Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, ein Laminat von Elektrode/Elektrolyt umfassend gemäß einer der Ansprüche 8 bis 11.

14. Ein Verfahren zur Herstellung eines Elektrodengerüstes für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, umfassend die Schritte aus:

Bildung einer porösen Folie mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, ein Sauerstoffionenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfassend, durch Folienguß mittels eines wasser-basierten Schlickers, der ein wasser-unlösliches organisches Lösungsmittel enthält mit einem Dampfdruck höher als der von Wasser; und  
 Sintern der porösen Folie.

15. Ein Verfahren zur Herstellung eines Laminats von Elektrodengerüst/Elektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, umfassend die Schritte aus:

Bildung einer porösen Folie mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, ein Sauerstoffionenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfassend, durch Folienguß mittels eines wasser-basierten Schlickers, der ein wasser-unlösliches organisches Lösungsmittel enthält mit einem Dampfdruck höher als der von Wasser;

Heißdruck-Anheften der genannten porösen Folie an eine dichte Festkörperelektrolytfolie mit einer Sauerstoffionenleitfähigkeit, um auf diese Weise ein Laminat zu bilden; und  
 Sintern des genannten Laminats.

16. Ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, umfassend die Schritte aus:

Bildung einer porösen Folie mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, ein Sauerstoffionenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfassend, durch Folienguß mittels eines wasser-basierten Schlickers, der ein wasser-unlösliches organisches Lösungsmittel enthält mit einem Dampfdruck höher als der von Wasser;

Imprägnieren eines Schlickers, ein elektronenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfassend, in die genannte poröse Folie hinein; und  
 Sintern der Folie.

17. Das Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle gemäß Anspruch 16, bei der genannte poröse Folie gesintert wird vor Imprägnieren des genannten Schlickers, das elektronenleitende Material umfassend, in die poröse Folie hinein.

18. Ein Verfahren zur Herstellung eines Laminats von Elektrode/Elektrolyt für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, umfassend den Schritt aus Bildung einer

dichten Elektrolytschicht durch thermisches Sprühen oder elektrochemischer Gasphasendeposition von einem Sauerstoffionenleitenden Material auf eine Seite der genannten Elektrode, hergestellt gemäß eines Verfahrens wie beansprucht in einer der Ansprüche 15 und 16.

19. Ein Verfahren zur Herstellung eines Laminats von Elektrode/Elektrolyt Laminat für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, umfassend die Schritte aus: Bildung einer porösen Folie mit einer drei-dimensionalen Netzwerkstruktur, ein Sauerstoffionenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfassend, durch Folienguß mittels eines wasser-basierten Schlickers, der ein wasser-unlösliches organisches Lösungsmittel enthält mit einem Dampfdruck höher als der von Wasser;

Heißdruck-Anheften der genannten porösen Folie an eine dichte Festkörperelektrolytfolie mit einer Sauerstoffionenleitfähigkeit, um auf diese Weise ein Laminat zu bilden; und

Sintern des genannten Laminats; Imprägnieren eines Schlickers, ein elektronenleitendes Material und/oder ein Sauerstoffionengemischleitendes Material umfassend, in das gesinterte Laminat hinein; und

erneutes Sintern des gesinterten Laminats nach der Imprägnierung.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

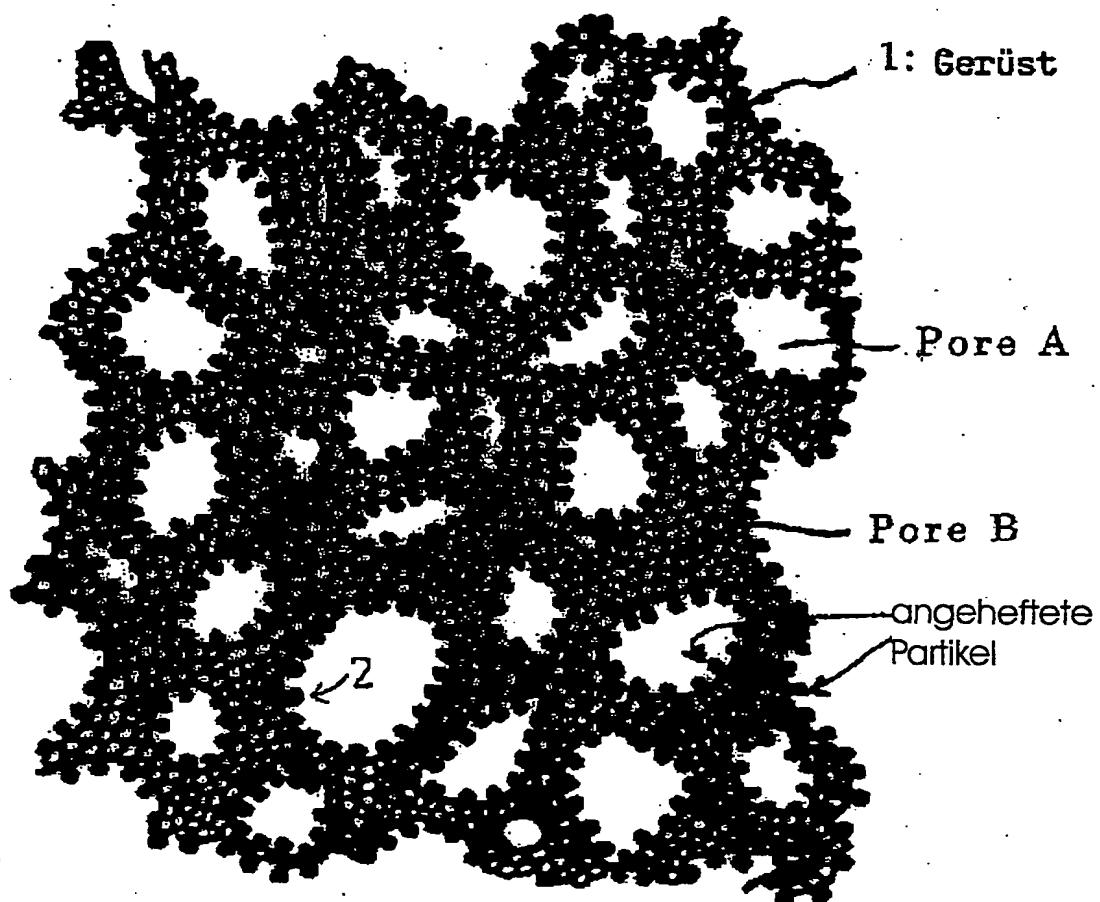


FIG. 2

